

Compositions vitreuses, de type vitrocéramique, transparentes dans l'infrarouge

L'invention a pour objet des compositions vitreuses, notamment de type vitrocéramique, transparentes dans l'infrarouge, leurs procédés d'obtention et leurs utilisations.

5 Plus précisément, la présente invention vise à proposer un matériau capable d'assurer la transmission des rayonnements infrarouges, c'est-à-dire possédant une transparence dans les longueurs d'ondes allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm . De tels matériaux sont utilisés dans le domaine de l'imagerie thermique, et en particulier pour la fabrication de composants optiques pour des systèmes
10 infrarouges, comme par exemple les imageurs thermiques.

Aujourd'hui, le germanium monocristallin compose la plupart des optiques de caméras infrarouges. Malheureusement, il s'agit d'un matériau rare, cher et dont la mise en forme est longue et onéreuse.

Plus récemment, des verres transparents dans l'infrarouge ont été proposés à
15 titre d'alternative au germanium monocristallin. A titre représentatif de ceux-ci on peut citer les verres de chalcogénures, en particulier les compositions vitreuses à base de gallium, de germanium et d'antimoine, et plus particulièrement celles décrites dans le brevet EP 1 034 145. Toutefois, bien que donnant satisfaction en termes de transparence dans l'infrarouge et de coût, de tels verres possèdent généralement une résistance limitée
20 aux chocs mécaniques et thermiques.

On sait par ailleurs obtenir à partir de certains verres, des matériaux de type vitrocéramique combinant des avantages des céramiques (dureté élevée, bonnes propriétés mécaniques, faible dilatation thermique) et des avantages des verres (facilité de fabrication, mise en forme). Ces matériaux sont obtenus à l'issu d'un traitement thermique de certaines
25 compositions vitreuses de manière à induire leur cristallisation partielle. Ainsi, des vitrocéramiques à base d'oxydes, dont les constituants principaux sont généralement SiO_2 et/ou Al_2O_3 , sont déjà décrites dans les documents US 4 835 121 et US 2002/0022564. Toutefois, ces vitrocéramiques ne sont pas transparentes dans l'infrarouge pour des longueurs d'ondes supérieures à 4 μm maximum, ce qui est insuffisant pour un grand
30 nombre d'applications.

Enfin, il existe également des céramiques transparentes aux infrarouges, à base de nanocristaux de ZnS ou ZnSe. Malheureusement, l'élaboration et la mise en forme de ces céramiques sont complexes.

En conséquence, il demeure à ce jour un besoin pour un matériau permettant de
5 donner simultanément satisfaction à l'ensemble des exigences précitées à savoir, transparence dans l'infrarouge, notamment dans les longueurs d'onde comprises entre 0,7 et 14 μm , faible coût et bonnes propriétés thermomécaniques.

De manière surprenante, les inventeurs ont découvert qu'il était possible d'obtenir des vitrocéramiques de type chalcogénures manifestant une transparence dans
10 l'infrarouge.

Plus précisément l'invention concerne principalement une composition de type vitrocéramique contenant, en % molaire :

Ge	5-40
Ga	< 1
S + Se	40-85
Sb + As	4-40
MX	2-25
Ln	0-6
Adjuvant	0-30

15 dans laquelle :

- M représente au moins un métal alcalin, notamment choisi parmi Rb, Cs, Na, K et Zn,
 - X représente au moins un atome de chlore, brome ou iode,
 - Ln représente au moins une terre rare, et
 - 20 - Adjuvant représente au moins un additif constitué par au moins un métal et/ou au moins un sel métallique,
- avec la somme de l'ensemble des pourcentages molaires des composants présents dans ladite composition étant égale à 100.

Selon une variante particulière, la teneur en antimoine et/ou arsenic peut varier
25 de 5 à 40 % molaire.

Selon une variante privilégiée de l'invention, cette composition est une vitrocéramique transparente dans l'infrarouge, notamment dans les longueurs d'onde allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm . En l'occurrence, la transparence de ces compositions vitrocéramiques peut notamment être
5 ajustée en fonction notamment de la nature de leurs composants à l'une des plages allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm .

Avantageusement, les compositions vitrocéramiques selon l'invention, s'avèrent donc transparentes dans les plages d'utilisation couramment retenues pour les imageurs thermiques, c'est-à-dire les plages de longueurs d'ondes allant de 3 à 5 μm et de
10 8 à 12 μm .

Dans certains cas, il peut être noté des pertes optiques, dues aux cristaux contenus dans la composition, dans les courtes longueurs d'ondes, typiquement allant de 0,6 à 2 μm . Cependant, ils n'ont aucune influence significative dans les gammes de longueurs d'ondes allant de 3 à 5 μm et de 8 à 12 μm .

15 Lesdites compositions vitrocéramiques selon l'invention peuvent être obtenues par traitement thermique spécifique de compositions vitreuses de même composition mais exemptes de cristaux, dites encore non cristallines.

Au sens de la présente invention, une composition vitreuse est considérée non cristalline à partir du moment où elle ne diffracte pas aux rayons X et que l'observation au
20 microscope électronique ne révèle pas de cristaux.

Ces compositions vitreuses, i.e. non cristallines, constituent un autre objet de l'invention. De par leur composition, elles permettent avantageusement d'obtenir, via un traitement thermique approprié, une nucléation et une croissance cristalline contrôlées de manière à être compatibles avec une application en infrarouge et à conférer aux
25 compositions vitrocéramiques correspondantes les propriétés mécaniques et thermiques attendues.

Ainsi, le traitement thermique approprié appliqué à ces compositions vitreuses est tel qu'il permet de générer des cristaux, observables au microscope électronique, d'une taille inférieure à 1 μm dans la vitrocéramique ainsi obtenue.

30 Ces cristaux possèdent, d'une manière générale, une taille inférieure à 1 μm , notamment inférieure ou égale à 500 nm, en particulier inférieure ou égale à 400 nm, voire inférieure ou égale à 300 nm.

Ils peuvent présenter une taille supérieure ou égale à 1 nm, notamment supérieure ou égale à 2 nm, en particulier supérieure ou égale à 5 nm, voire supérieure ou égale à 10 nm.

Plus particulièrement ces cristaux présentent une taille variant 10 à 300 nm, et
5 notamment de 50 à 300 nm.

La taille et la distribution des cristaux peuvent être constatées par observation au microscope électronique.

En particulier, les vitrocéramiques de chalcogénures selon l'invention peuvent comprendre au moins 0,1 % de volume cristallisé avec des cristaux de taille inférieure ou
10 égale à 1 μm et notamment inférieure ou égale à 400 μm . Toutefois, il est clair que cette quantité volumique de cristaux peut être modulée et notamment augmentée, en fonction des applications envisagées. A titre d'exemple, pour l'amplification optique, 0,1 % d'ions de terres rares cristallisés peut être largement suffisant. En revanche, un taux de volume cristallisé supérieur à 10 %, 40 %, voire plus, sera pour sa part plus particulièrement
15 intéressant pour diminuer le coefficient de dilatation d'un matériau composite.

Ces valeurs de pourcentage de volume cristallisé peuvent être constatées par observation au microscope électronique.

Selon une variante particulière, les compositions selon l'invention comprennent du gallium en une teneur inférieure ou égale à 0,75 % molaire, notamment en
20 une teneur inférieure ou égale à 0,5 % molaire, en particulier en une teneur inférieure ou égale à 0,25 % molaire, voire en une teneur inférieure ou égale à 0,1 % molaire.

Plus particulièrement, les compositions selon l'invention sont exemptes de gallium. On entend par "exempte de gallium" une teneur au maximum égale à la teneur de gallium contenu comme impureté dans les autres composants.

25

Les compositions selon l'invention comprennent du germanium en une teneur pouvant en particulier varier de 10 à 35 % molaire.

De même, elles comprennent du soufre et/ou du sélénium en une teneur pouvant varier notamment de 45 à 75 % molaire, et en particulier de 50 à 75 % molaire.

30

Les compositions selon l'invention comprennent de l'antimoine et/ou de l'arsenic en une teneur pouvant varier notamment de 4 à 25 % molaire, et en particulier de 8 à 20 % molaire.

En ce qui concerne le composé MX, il est plus particulièrement choisi parmi CsCl, CsBr, CsI, NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr, RbI, ZnCl₂, ZnBr₂ et ZnI₂ et notamment parmi ZnCl₂, CsCl, CsBr, CsI et leurs mélanges. Ce composé MX est généralement présent en une teneur variant en particulier de 2 à 15 % molaire.

5 En ce qui concerne le composant terre rare, Ln, de la composition selon l'invention, il peut être plus particulièrement choisi parmi Dy, Er, Nd, Pr, Yb, Tm, Ho et leurs mélanges. Il est généralement présent en une teneur variant en particulier de 0 à 3 % molaire.

Bien entendu, les compositions selon l'invention sont susceptibles de
10 comprendre un ou plusieurs adjuvants. Comme précisé précédemment, il peut s'agir d'un métal, d'un sel métallique ou de leurs mélanges.

Selon une variante particulière de l'invention, ces adjuvants peuvent être choisis parmi le calcium, le baryum, l'indium, le tellure, l'argent, le cuivre, le plomb, le cadmium, leurs sels, comme par exemple PbI₂, CuI, et leurs dérivés comme par exemple
15 Ag₂Se et CdTe, et leurs mélanges.

Ces adjuvants sont généralement présents en particulier à raison de 0 à 10 % molaire.

Selon une variante particulière, les compositions selon l'invention sont un
20 mélange quaternaire de germanium en une teneur variant de 15 à 30 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 4 à 20 % molaire, de sélénium en une teneur variant de 50 à 70 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 3 à 15 % molaire.

Selon une autre variante particulière, les compositions selon l'invention sont un
25 mélange quaternaire de germanium en une teneur variant de 15 à 20 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 10 à 15 % molaire, de soufre en une teneur variant de 45 à 65 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 2 à 15 % molaire.

Selon encore une autre variante particulière, les compositions selon l'invention
30 sont un mélange à cinq composants, de germanium en une teneur allant de 10 à 25 % molaire, d'antimoine en une teneur allant de 10 à 25 % molaire, de sélénium en une teneur allant de 55 à 65 % molaire, d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI en une

teneur allant de 2 à 5 % molaire, et d'un adjuvant choisi parmi PbI_2 , CuI , Ag_2Se et CdTe en une teneur allant de 1 à 7 % molaire.

Comme précisé plus haut, la composition vitrocéramique peut être obtenue à l'issu d'un traitement thermique d'une composition vitreuse selon l'invention. Ce traitement thermique peut durer d'une heure à un mois, voire plus, et doit être réalisé à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) de la composition vitreuse, de manière à générer des cristaux en nombre et en taille compatible avec une transparence dans l'infrarouge, notamment dans les longueurs d'ondes allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm .

En ce qui concerne ces compositions vitreuses non-cristallines (ou non vitrocéramique) selon l'invention elles peuvent être obtenues par un procédé d'obtention comprenant notamment les étapes consistant à :

- introduire le germanium, le gallium, le soufre et/ou le sélénium, l'antimoine et/ou l'arsenic, Ln et l'adjuvant dans les proportions souhaitées dans un tube de silice, notamment,
- pomper sous vide, par exemple jusqu'à 10^{-4} mbar, et sceller lesdits tubes de silice,
- porter lesdits tubes à des températures variant de 700 à 1000 °C,
- homogénéiser le mélange à cette température pendant une durée comprise entre 1 à 10 heures,
- refroidir rapidement jusqu'à une température de 20 à 30 °C en dessous de la température de transition vitreuse dudit mélange, et
- refroidir lentement ledit mélange jusqu'à température ambiante.

Ce procédé de fabrication de composition vitreuse selon l'invention peut comprendre en outre une étape de purification consistant à ajouter au maximum 500 ppm d'au moins un capteur d'oxygène, tel que par exemple l'aluminium, le magnésium ou leurs mélanges, avant distillation sous vide de ladite composition vitreuse.

Les vitrocéramiques selon l'invention peuvent être utilisées dans un système infrarouge, et notamment pour fabriquer des optiques pour tout système infrarouge,

fonctionnant notamment de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm , et en particulier de 3 à 5 μm et/ou de 8 à 12 μm . Dans le cas où elles contiennent des terres rares, elles peuvent également être utilisées pour l'amplification optique.

5 **Figure :**

La figure 1 est une photographie à un grossissement $\times 20\,000$ de la vitrocéramique de chalcogénures dont la composition est décrite dans l'exemple 3.

10 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et nullement limitatif de l'invention.

Exemples :

Les exemples 1 à 47 présentés ci-après rendent compte de 47 compositions de type vitrocéramiques conformes à l'invention.

15 En opérant comme indiqué ci-dessus, on prépare dans un premier temps des compositions vitreuses ayant les compositions précisées ci-après.

Pour la fabrication des vitrocéramiques correspondantes, ces compositions vitreuses sont chauffées jusqu'à une température supérieure à leur température de transition vitreuse (T_g), durant une période plus ou moins longue en fonction de la taille et de la quantité de cristaux désirées.

A titre d'exemple, pour la composition vitreuse n°3, de $T_g = 260^\circ\text{C}$, le recuit est effectué à 290°C pendant une durée variant typiquement de 1 heure à 1 mois qui permet de contrôler la quantité de cristaux.

La vitrocéramique ainsi obtenue est illustrée par la figure 1.

25

Exemples	Ge	Sb	Se	CsCl
1	26,3	6,0	60,5	7,2
2	24,3	12,5	58,4	4,7
3	23,3	11,7	56	9,0
4	23,9	4,8	66,8	4,5
5	21,8	8,7	56,7	12,7
6	19,9	12,4	60,3	4,9

Exemples	Ge	Sb	Se	CsBr
7	24,6	12,4	59,2	3,7
8	23,8	12,0	57,2	7
9	22,9	11,6	55,1	10,5

10	23,2	9,3	60,4	7,1
11	22,4	9,0	58,3	10,3
12	25,1	5,8	65,5	3,6
13	24,8	10,2	61,3	3,8

Exemples	Ge	Sb	Se	CsI
14	24	12,4	57,5	6,0
15	23,3	11,8	56,1	8,8
16	24,6	5,6	64,0	5,8
17	22,8	9,1	59,4	8,6
18	24,8	10,8	61,4	3,1
19	19,9	16,3	60,7	3,1

Exemples	Ge	Sb	S	CsCl
20	18,8	14,1	61,1	6
21	18,3	13,7	59,3	8,7
22	17,3	12,9	56,1	13,7
23	16,8	12,6	54,6	16

Exemples	Ge	Sb	S	CsBr
24	19,5	14,6	63,4	2,5
25	18,6	13,9	60,4	7,0

Exemples	Ge	Sb	S	CsI
26	19,2	14,4	62,4	4,0
27	18,5	13,9	60,0	7,6
28	16,0	12,0	52,1	6,6
29	15,4	11,5	49,9	6,3

Exemples	Ge	Sb	Se	PbI ₂	CsI
30	21,9	12,9	60,3	2,5	2,4
31	15,1	18,3	58,3	6,2	2,1
32	17,1	17,2	60,9	2,8	2
33	13,4	20,9	60,9	2,7	2,1
34	20,2	14,3	61,8	1,5	2,2

Exemples	Ge	Sb	Se	CuI	CsBr
35	19,3	12,9	59,7	6	2,1
36	21,2	11,8	61,6	3,1	2,3
37	16,2	17,3	60,1	4,2	2,2
38	11,8	23,2	60,5	2,5	2
39	17,4	15,8	59,2	5,1	2,5

Exemples	Ge	Sb	Se	Ag ₂ Se	CsCl
40	16,2	18	60,3	3,5	2
41	21,2	12	61,7	3	2,1
42	12	22,6	60,9	2,5	2
43	21,7	13,2	60,5	2,4	2,2

Exemples	Ge	Sb	Se	CdTe	CsI
44	16,8	17,9	61,2	2,1	2
45	21,5	12,1	61,2	3	2,2
46	19	15,7	61,9	1,4	2
47	17,3	17,1	61	2,5	2,1

Les intervalles doivent être compris bornes incluses, sauf spécifications contraires.

REVENDICATIONS**1. Composition de type vitrocéramique comprenant, en % molaire :**

Ge	5-40
Ga	< 1
S + Se	40-85
Sb + As	4-40
MX	2-25
Ln	0-6
Adjuvant	0-30

5

dans laquelle :

- M représente au moins un métal alcalin, choisi parmi Rb, Cs, Na, K et Zn
- X représente au moins un atome de chlore, brome ou iode,
- Ln représente au moins une terre rare, et
- 10 - Adjuvant représente au moins un additif constitué par au moins un métal et/ou au moins un sel métallique,

avec la somme de l'ensemble des pourcentages molaires des composants présents dans ladite composition étant égale à 100.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend
15 du gallium en une teneur inférieure ou égale à 0,75 % molaire , notamment inférieure ou égale à 0,5 % molaire, en particulier inférieure ou égale à 0,25 % molaire, voire inférieure ou égale à 0,1 % molaire.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est exempte de gallium.

- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en germanium varie de 10 à 35 % molaire.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en soufre et/ou sélénium varie de 45 à 75 % molaire, et notamment de 50 à 75% molaire.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en antimoine et/ou arsenic varie de 4 à 25% molaire, et notamment de 8 à 20 % molaire.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en composé MX varie de 2 à 15 % molaire.

8. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en terre rare varie de 0 à 3 % molaire.

9. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en adjuvant varie de 0 à 10 % molaire.

10. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que Ln représente au moins une terre rare choisie parmi Dy, Er, Nd, Pr, Yb, Tm, Ho et leurs mélanges.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'adjuvant est choisi parmi Ca, Ba, In, Te, Pb, Cu, Ag, Cd, leurs sels, comme par exemple CuI et PbI₂, et leurs dérivés par exemple Ag₂Se et CdTe, et leurs mélanges.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un mélange quaternaire de germanium en une teneur variant de 15 à 30 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 4 à 20 % molaire, de sélénium en une teneur variant de 50 à 70 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 3 à 15 % molaire.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un mélange quaternaire de germanium en une teneur variant de 15 à 20 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 10 à 15 % molaire, de soufre en une teneur variant de 45 à 65 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 2 à 15 % molaire.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un mélange à cinq composants, de germanium en une teneur allant de 10 à 25 % molaire, d'antimoine en une teneur allant de 10 à 25 % molaire, de sélénium en une teneur allant de 55 à 65 % molaire, d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI en une teneur allant de 2 à 5 % molaire, et d'un adjuvant choisi parmi PbI₂, CuI, Ag₂Se et CdTe en une teneur allant de 1 à 7 % molaire.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une transparence dans l'infrarouge, notamment dans les longueurs d'ondes allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm .

5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 0,1 % de volume cristallisé avec des cristaux de taille inférieure ou égale à 1 μm .

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que les cristaux possèdent une taille moyenne inférieure ou égale à 500 nm, en particulier inférieure à 400 nm, voire inférieure ou égale à 300 nm,

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée en ce que les cristaux possèdent une taille moyenne supérieure ou égale à 1 nm, notamment supérieure ou égale à 2 nm, et en particulier supérieure ou égale à 5 nm.

19. Composition selon l'une quelconque des revendication 16 à 18, caractérisée en ce que les cristaux possèdent une taille variant de 10 à 300 nm, et en particulier de 50 à 300 nm.

20. Composition vitreuse non cristalline comprenant, en % molaire :

Ge	5-40
Ga	< 1
S + Se	40-85
Sb + As	4-40
MX	2-25
Ln	0-6
Adjuvant	0-30

20 dans laquelle :

- M représente au moins un métal alcalin, choisi parmi Rb, Cs, Na, K, et Zn,
- X représente au moins un atome de fluor, chlore, brome ou iode,
- Ln représente au moins une terre rare,
- Adjuvant représente au moins un additif constitué par au moins un métal

25 et/ou au moins un sel métallique,

avec la somme de l'ensemble des pourcentages molaires des composants présents dans ladite composition étant égal à 100.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que ses constituants sont tels que définis en revendications 2 à 14.

5 22. Procédé d'obtention d'une composition de type vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle comprend le traitement thermique d'une composition vitreuse selon la revendication 20 ou 21 à une température et pendant une durée suffisantes pour générer des cristaux d'une taille inférieure à 1 μm , notamment inférieure ou égale à 500 nm, en particulier inférieure ou égale à 400 nm, voire
10 inférieure ou égale à 300 nm.

 23. Utilisation d'une composition de type vitrocéramique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans un système infrarouge fonctionnant dans une gamme de longueur d'onde allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm , notamment dans des imageurs thermiques
15 fonctionnant de 3 à 5 μm et/ou de 8 à 12 μm .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C3/32 C03C4/10 C03C10/16 C03C10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 5 389 584 A (AITKEN BRUCE G ET AL) 14 February 1995 (1995-02-14) abstract column 3, line 5 - line 18 column 5, line 22 - line 30 column 5, line 51 - line 57 claim 1	1-11, 15, 20-23
A	H.L. MA ET AL: "Ga-Ge-Sb-Se based glasses and influence of alkaline halide addition" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 256&257, 1999, pages 165-169, XP002274089 abstract table 3	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents.

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2004

Date of mailing of the international search report

03/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5389584 A	14-02-1995	AU 689853 B2	09-04-1998
		AU 1623295 A	19-10-1995
		CA 2143538 A1	12-10-1995
		CN 1113218 A , B	13-12-1995
		DE 69500711 D1	23-10-1997
		DE 69500711 T2	19-02-1998
		EP 0676378 A1	11-10-1995
		JP 7291655 A	07-11-1995

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C3/32 C03C4/10 C03C10/16 C03C10/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	US 5 389 584 A (AITKEN BRUCE G ET AL) 14 février 1995 (1995-02-14) abrégé colonne 3, ligne 5 - ligne 18 colonne 5, ligne 22 - ligne 30 colonne 5, ligne 51 - ligne 57 revendication 1	1-11, 15, 20-23
A	----- H.L. MA ET AL: "Ga-Ge-Sb-Se based glasses and influence of alkaline halide addition" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 256&257, 1999, pages 165-169, XP002274089 abrégé tableau 3 -----	1-23

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale no

PCT/FR2004/050311

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5389584	A	14-02-1995	AU 689853 B2	09-04-1998
			AU 1623295 A	19-10-1995
			CA 2143538 A1	12-10-1995
			CN 1113218 A ,B	13-12-1995
			DE 69500711 D1	23-10-1997
			DE 69500711 T2	19-02-1998
			EP 0676378 A1	11-10-1995
			JP 7291655 A	07-11-1995
